

(19) 日本国特許庁 (JP) (20) 公 表 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-518046  
(P2001-518046A)  
(23) 公表日 平成13年10月9日 (2001.10.9)  
チヤバ (参考)

(51) Int.Cl.  
C01G 5/12  
C06B 31/00  
C06D 5/00

範囲記号

F1

Z

請求項 未請求 予備請求項 有 (全 27 項)

(21) 出願番号 特願平10-50694  
(22) 出願日 平成10年4月13日 (1998.4.13)  
(23) 総合文書提出日 平成11年1月15日 (1998.1.15)  
(26) 国際文書提出日 PCT-US98/07157  
(27) 國際公報番号 WO98/46529  
(37) 国際公開日 平成10年1月22日 (1998.1.22)  
(31) 优先権主張番号 60/0443, 3, 2, 5  
(32) 优先日 平成9年4月15日 (1997.4.15)  
(33) 优先権主張国 米国 (U.S.)  
(71) 出願人 コータント・テクノロジーズ・インコーポレーテッド  
アメリカ合衆国ユタ州4307, コーリン,  
ノース・ハイウェイ 83 9160, アビ  
ニア・ブロックション  
(72) 制作者 ブラッドリー・スティーヴ・シェイ  
アメリカ合衆国エターナル4444, ノース・オ  
グデン, ノース 3225, 479-1  
(73) 用語者 プロワ, リード・シェイ  
アメリカ合衆国コロラド440, オグデン,  
ワシントン・ブルヴァード 2475  
(74) 代理人 弁理士 村木一夫 (第4名)

最難目に続く

(34) [発明の名称] ヘキサアンミンコバルトの製造法

(57) [要約]  
コバルト (II) 鹽からヘキサアンミンコバルト (III) 鹽を製造する新規な方法が示される。その生成物はガス発生剤成物を処理する際に有用である。

(2)

特表2001-518046

### 【特許請求の範囲】

1. ヘキサアンミンコバルト (III) 鹽の製造方法にして、次の：

(a)  $\text{Co}(\text{X})_2$  と  $\text{NH}_3$  (式中、Xはクロリド、ブロミド、パーククロレートおよびニトロレートより成る群から選ばれる少なくとも一種の陽子である) との溶液を用意し；

(b) 上程 (a) からの溶液を水酸化アンモニウム、アンモニア含有ガスまたはそれらの組み合わせから成るアンモニア族と合わせ；  
(c) 工程 (b) で得られた組み合わせを十分にエージングし；  
(d) 工程 (c) のエージングされた組み合わせに表面活性触媒を加え；  
(e) 酸素を含有するガス状の酸化剤を導入して反応混合物を形成し；  
(f) 该反応混合物の温度を選択された巾幅に維持し；そして  
(g) 工程 (f) からの混合物を冷却し、それよりヘキサアンミンコバルト (III) 鹽を前記表面活性触媒との混合物として回収し；  
(h) 場合によっては、該ヘキサアンミンコバルト (III) 鹽を水から市販品化により精製する

工程を含んで成る上記の方法。

2. Xがニトロレートである、請求の範囲第1項による方法。

3. T程 (f)において中端が30~50°Cの範囲である、請求の範囲第2項による方法。

4. T程 (f) の溶液が水、硝酸アンモニウムおよび  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  より成る成分から処方されている、請求の範囲第2項による方法。

5. 前記方法において、ヘキサアンミンコバルト (III) 鹽酸塩 ( $\text{HACo}$ ) がヘキサアンミンコバルト (III) 鹽であり、そして  $\text{HACo}$  を濾過により回収し、またコバルトを得られた濾液から回収し、回収された該コバルトを用いて  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  を製造し、かくして製造された  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  を上程 (a) で使用する溶液を調製するため再循環させる、請求の範囲第2項または第3項による方法。

6. 濃素含有ガス状酸化剤が酸素ガス、窒素一酸素ガス混合物、空気およびそれらの混合物から成る、請求の範囲第1項による方法。

7. 工程 (b) のエージングを 2~4 時間行う、請求の範囲第 1 項による方法。

8. 工程 (b) のエージングを 20~35 ℃の温度で行う、請求の範囲第 1 項による方法。

9.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  の濃度がコバルト 1 モル当たり約 1.5~約 3.0 モルである、請求の範囲第 2 項による方法。

10. 衣類洗浄触媒が活性炭から成る、請求の範囲の範囲第 1 項による方法。

11. 回収HACNの理論収率に対して 0.8~1.5 重量%の衣類洗浄触媒を使用する、請求の範囲第 1 項、第 2 項、第 9 項または第 10 項による方法。

12. 回収されたヘキサンミンコバルト (III) 鹽を処理してガス発生剤焼成物を処理する工程をさらに含む、請求の範囲第 1 項による方法。

13. 回収されたHACNを使用してHACN含有ガス発生剤焼成物を廃方する工程をさらに含む、請求の範囲第 2 項による方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### ヘキサンミンコバルトの製造法 発明の背景

###### 1. 発明の属する技術分野

本発明は、コバルト (II) 鹽からヘキサンミンコバルト (III) 鹽酸塩鉱体 :  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$  を製造する、低いエネルギー集約的方法に關し、特に有効量の氣体に急速に液化あるいは分解され得るヘキサンミンコバルト酸塩鉱体の製造に関する。

###### 2. 關連技術の説明

ヘキサンミンコバルト (III) 鹽酸塩鉱体 ( $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{NO}_3)_3$  (以後、単に "HACN" と呼ぶ)) は、六個の中性アンモニウム配位子と、その鉱体の配位をバランスさせるために十分な解離型離化性アニオンを含んでなる。HACNは、他の成分と組み合わせた場合、急速に燃焼あるいは分解して有効量の窒素ガスおよび水蒸気のような気体になる性能によってこの技術の實に開闢する。HACNをベースとする配合物の有意味な氣体への分解は、熱を利用するか、適切な常用の点火装置を使用してこの気体発生反応を開拓させることにより、始と瞬間に元々させることができる。

HACN系配合物の急速に気体を生成する性能と、HACN系配合物が、常圧の装置によって、そのような気体を発生させれる能力があることにより、HACNは、例えば自動車のエアバッグ補助充満装置システムにおける氣体発生剤成形として商業的に重要となる。自動車製造業者は、エアバッグ用氣体発生装置の問い合わせるために、HACN系氣体発生剤成形物は、エアバッグ用氣体発生装置の上で、ペレットもしくは粒子の形状であることが極めて多い。HACNを含むペレットもしくは粒子からの系と瞬間的な氣体の発生は十分に迅速で、車が事故で衝撃を受けた時から、さもなくば運転者あるいは乗客がハンドルまたはダッシュボードに突っ込むに遅い時までに絶遇する何分の一秒かの間に、しばらく置いて膨張し得るエアバッグを火用的に展開させる。

HACNのような氣体発生剤構成成分の市場的懸念の拡大は、政府の規制と使用者の要求の結果、殆どではないにしても、多くの新車にエアバッグが見られる

ようになつたことで証明される。しかし、この増大する市場の要求は、コスト効率が最もそして効率のよい方式で HACN および HACN をベースとする組成物を製造するための合成経路の開発というより重大な負担を課すことになった。

HACN を製造するための様々な合成経路がこの技術分野で知られている。一つの合成経路は、無機合成 (Inorganic Syntheses)、第 2 卷、28頁 (McGraw-Hill 社、1946 年) に或る程度詳細に説明されている。その開示を完全にここに引用、参照することによりそれが本明細書に含まれるものとする。この方法によれば、HACN は硝酸コバルト (II) のような出発原料から合成される。硝酸コバルト (II) (その六水和物 0.25 モル) を水 (100mL) に溶かして水溶液にする。次いで、このコバルト溶液に、硫酸アンモニウム (1 モル)、希性炭 (0.16 モル) やび塩アソニニア水溶液 ( $\text{NH}_3 \cdot 2.5$  モル) を次々に加える。次いで、この混合物を通して空気を吹込んで、その溶液が黄褐色になり、そして黄褐色の固体が生成するまで酸化する。この黄褐色の固体を少量の氷水で洗い、次いでスチーム・バス上で熱い (70℃ から 100℃) 水 (1300 から 1500mL) に浴かし、硝酸で軽くに酸化する。次いで、その活性炭を熱過濾する。この過濾液を濃硝酸 (20.0mL) で処理し、そして放冷する。この沈殿した HACN をもう一度水とアルコールで洗い、そして 100℃ で乾燥する。この方法で得られる HACN の標榜的な収率は 88% から 99% である。

上記文献の反応方法における活性炭は、HACN の理論的収率を基にして考へて、少なくとも 2、3 重量% の濃度で添加される。

開示をここに内容に引用、参照することにより、それが本明細書に含まれるものとされる、F. A. Cotton (F. A. Cotton) および G. C. Wilkins (G. Wilkinson)、Advanced Inorganic Chemistry、773-774 頁 (第 4 版、John Wiley & Sons 社、1980 年) によれば、例えば  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{NO}_3)]^{2+}$  のような、置換反応生成物を離けるために界面活性剤として十分な濃度の活性炭が必要であるとされる。

ヘキサアンミンコバルト (III) 塩の、もう一つの合成法が、開示がここに全文に引用、参照することによって本明細書に含まれるものとされる | "Practical Inorganic Chemistry"、第 2 版、G. 巴ス (G. Pass) および H. サットクリ

フェ (H. Sutcliffe)、Chapman and Hall 社、1982 年] の中に説明されている。この方法は、多量の炭素 (7.6 重量%) と、酸化剤としての過酸化水素を使用する。さらに、この方法では、この反応は沸点に近い高い温度、例えば 70 ℃ から 90 ℃ で、コバルト (II) 鹽を完全に酸化するために十分な時間加熱することが必要である。さらに、この反応混合物は、次いで活性炭を含む HACN を沈殿させるために 0.0°C 近くまで冷却される。次いで、この炭素含有生成物を単離し、そして熱 (70°C から 90°C) 硝酸溶液に溶かすことにより精製し、次いで炭素触媒を除去するために熱過濾する。次いで、このろ液を 0°C 近くまで冷却すると、精製された HACN が沈殿していく。

上記説明した合成経路は幾つかの障壁に悩まされる。気体発生剤組成物にて用いられる希薄の HACN 製品中の不純物としては少量 (約 1%) の炭素しか許容されないので、市場に受けられる製品を提供するためには、活性炭の熱過濾が必要である。これらの合成経路での HACN の收率は、一般に、理論値の 90% から 95% 以下である。さらにこの文献での経路は、反応工程と熱過濾工程の両方でエネルギー消費を必要とするので、非常にエネルギー消費型である。この所要エネルギーは、結晶化工程あるいは半導工程 (その一つは、反応工程と熱過濾工程の間に挿入される) によって節約される。この半導工程は、その溶液の、例えば約 0 ℃ のような凍結温度への冷却を含んでいる。この多いエネルギーを必要とすることに加えて、この方法の実施は、有意な量の、潜在的に環境に有害な廃棄物の生成に結び付く。例えば、得られる HACN のグラムあたり 2.0 グラムというように多量の廃棄物が生成することが報告されている。さらに、単離された HACN の直径はむしろ大きく、通常約 2.0 ミクロンよりも大きい。気体発生剤組成物中で用いるためには、これらの大きい HACN 粒子は、統いて粒径を小さくする工程にかけなくてはならず、その結果、收率がさらに低下し、そして追加の加工を行うことになる。

従つて、複数回の加熱と冷却を交互に行う工程を避けてエネルギーを節約し、より少量の活性炭とより安価な試薬で行うことが可能で、潜在的に環境に有害な廃棄物の量を減らし、そして生成する HACN 製品が、高い收率で、気体発生剤組成物中で使用するために受容できる粒径と純度の粒子として而後得られる HACN

(7) CNの製造方法を提供することが必要である。

#### 本発明の要約

本発明の目的は、この問題にしている技術に専属する上述の諸問題を解決することを含み、上記の要求を取り扱うものである。

本発明のもう一つの目的は、粒径を小さくするためのさらなる工程または精製工程を必要としないで、気体発生剤組成物中で使用するのに適した適切な粒径と純度を有するHACNを製造する合成経路を提供することである。

本発明のさらなる目的は、HACN反応の進行と完了度をより正確にモニターできる方法を提供することである。

本発明の原型に従って、これらの目的および他の目的が、本発明の方法によつてコバルト(II)塩からヘキサアンミンコバルト(III)塩を製造することにより達成される。本発明の一つの態様では、構成成分として少なくとも一種のコバルト(II)塩( $\text{CoX}_2$ )、少なくとも一種の、Xのアンモニウム塩、およびCo(III)テンンブレートの二つの配位部位を充填するに十分な、少なくとも一つの他のアンモニア源を含んでなる水溶液が用意され、ここでXはクロリド、プロミド、ペークロレートおよび/またはニトロートを表す。これらの混合の最終生成物は、それぞれ、ヘキサアンミンコバルト・塩化物、ヘキサアンミンコバルト・氯化物、ヘキサアンミンコバルト・過塩素酸塩およびHACNである。次いで、この水溶液は、場合によりやめ決められた時間の間、周期的に搅拌あるいは混合されながら反応もしくはエーシングされ、ここで予め決められた温度の時間とは、約2.5と約1.5ミクロンの間の粒径を行なう最終生成物、そして20℃から35℃の温度範囲で9.5%以上の平均整品率をもたらすのに十分な時間である。一般に、この水溶液は大休室温で少なくとも約24時間エーシング(aging)される。エーシングが完了した後、この水溶液に少なくとも一種の界面活性剤が加えられ、そして混合される。好ましくは、この界面活性剤は活性炭素である。次いで、この水溶液に、好ましくは気体である少なくとも一種の酸化剤が導入され、そしてその溶液はヘキサアンミンコバルト塩を生成するために、適度の温度に加熱される。あるいは、また、この酸化剤は、界活性性触媒の添加以前もしくは同時に添加される。最後に、このヘキサアンミンコバルト塩は押搾され

る。

#### 本発明の要約

前述の態様に従つて提供される方法は、エネルギー貯蔵型で、陰極物がより少なく、そして気体発生剤組成物に直接強和できるHACN粒子が得られ、それによりさらなる精製工程もしくは粒径を小さくする工程の必要がなくなる。

上記で明確に説明した本発明の原理は、全てのタイプのHACN-含有物の製造に適用できるが、特に自動車エアバッグ、例えば補助用安全束縛システムで使用するのに適した気体発生剤粒子の製造に採用される。

本発明のこれらの目的および他の目的、特徴および利点は、本発明の原理を実例によって例示している添付図面を併せて参考にすれば、以下の詳細な説明から明らかになるであろう。

#### 図面の簡単な説明

添付した図面は本発明を例示、説明するものである。これらの図面において：図1は、本発明の態様に従つてHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイヤグラム(制御図)であり；

図2は、本発明の態様に従つてHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイヤグラムであり；

図3は、本発明の態様に従つてHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイヤグラムであり；

図4は、本発明の態様に従つてHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイヤグラムであり；

図5は、本発明の態様に従つてHACNを合成する反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイヤグラムであり；

図6は、脱イオン水中での再-スラリー化および追加的アンモニア除去工程、さらなるHACN回収を含む追加の通過工程；および脱イオン水、 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ また $\text{CO}(\text{NO}_2)_2$ 浴液の任意の部分あるいは全量を再循環する工程のよう、さらなる工程を含んでいて、これらの工程の各々は、随意選択工程である、反応シーケンスの一つの系統的フロー・ダイヤグラムであり；

図7は、HACNを合成するための常用の方法による反応混合物の、時間の経過とともに濃度が変化する。最後に、このヘキサアンミンコバルト塩は押搾され

過による機型例の温度の変化を示したグラフであり；そして

図8は、本発明の方法による反応混合物の、時間の経過による温度の変化を例

示したグラフである。

#### 発明の詳細な説明

上述のように、本発明の方法は、少なくとも一つのアンモニア源、少なくとも一種の分子式 ( $C_0 X_2$ ) を有するコバルト (II) 塩および少なくとも一種のXのアンモニウム塩からなる水系反応浴液の調製を含んでいる。本明細書で言及したように、Xは、好ましくは無機のアニオンで、例えば硫酸根、臭化水素酸根のようなどと、Xは、また、過塩素酸根、硫酸根、シウ酸根およびギ酸塩アノンの場合もある。

水系反応浴液中のアンモニア源の濃度は、 $C_0 (III)$  テンプレートに相当量のアンモニアを提供するのに十分な濃度でなければならない。好ましくは、アンモニア源の濃度は、この水系反応浴液中のコバルトのモル当たり約8.0モルから約10モルの範囲である。アンモニア生成源として水酸化アンモニウムを選ぶのが好ましい。

この水系反応浴液中のXのアンモニウム塩の濃度は、その $C_0 (III)$  テンプレートに、対イオン ( $HACN$  の場合なら硝酸塩イオン) とアンモニア配位子を提供するのに十分な濃度であるべきであり、好ましくはこの水系反応浴液中のコバルトのモル当たり約1.5モルから約3.0モルの範囲である。選ばれるアンモニウム塩は、製造される希望のヘキサアンミンコバルト塩と同じ対イオンを含んでいるべきである。

特に、 $HACN$  の製造では、その出発コバルトイオン原料は、コバルト (II) 硝酸塩の水溶液である。この塩水溶液が、硝酸アンモニウム、水酸化アンモニウムおよび水系反応浴液を生成するのに十分な水と混合される。

例として、限定するのではなく説明すると、この水系反応浴液は、混合もしくは搅拌機構を備えた任意の適した大きさの容器内で調製される。この混合物は、好ましくは程よい速度で攪拌され、そしてその雰囲気を溶解するために混合されて、実質的に均質な混合物が生成する。

次いで、この混合された水系反応浴液は、約2.6度と約3.2度の間の温度で、所定の時間エージングされるが、この場合の所定時間とは、約2.5ヒューミックロンの間の直径を有する最終製品と、9.5%以上の平均製品収率をもたらすのに

十分な時間である。この水系反応浴液は、このエージング工程の間、界面活性剤と過剰な緩衝剤を実質的に含んでいない。その温度範囲は、好ましくは約2.0°Cから約3.5°Cの間、そしてより好ましくは約2.6°Cから約3.2°Cの間である。エージング時間は少なくとも約2.1時間であるのが好ましい。必要なエージング時間は少なくとも約2.4時間である。この必要なエージング時間はエージング温度によって影響され、温度がより低い場合にはより長いエージング時間が必要になる。

エージングの完了後、エージングした浴液を第二の容器に移すことができるか、またはエージングノットアセトアセト酸を第一の容器内で完了させることができる。この第一の容器は、攪拌装置、熱湯もしくは温度制御装置およびスパージャーもしくはチューブのようない、コバルト酸化物の沈殿で詰まるとのない程度の大きさの開口で、加えられるガスが浴液中でよく分散されることを確実にするに足るガス放出装置を装備する。次いで、少なくとも一種の表面活性剤を水性反応浴液中に導入する。表面活性剤を導入している間またはその導入に続いて、水性反応浴液を混合することができる。浴液の温度を約3.2度～約3.8度に制御する。典型的な表面活性剤には、活性炭またはガス発生配合物中に存在が少量で許容できるその他の表面活性剤およびそれらのいずれかの組み合わせ等があるが、これらに限定されない。好ましくは、活性炭が選択される。表面活性剤物理論収量のコバルト (II) 塩の比率は、好ましくは約0.8重量%～約1.5重量%の範囲内である。

表面活性剤の添加と同時に、一種以上のガス状緩衝剤を水性反応浴液中に導入するが、攪拌中に導入するのが好ましい。ガス状緩衝剤を反応器の底部に近い位置に設けられたガス発生装置により加え、水性反応浴液全体にわたってガスの分布をも促進する。典型的なガス緩衝剤には、酸素含有ガ

ス、例えば酸素ガスまたは酸素ガスと空気並びにそれらのいずれかの組み合わせ等があるが、これらに限定されない。図2は、酸素ガスと組み合せ状態の典型的な含有ガスとして空気の添加を示す。酸素導入速度を変動させることにより、反応速度および最終製品の粒度を修正できる。概して、

添加されるガス状酸化剤の量は、硝酸コバルト(II)を酸化するのに足る量である。過剰のガス状酸化剤を使用できるが、好ましくは、酸化剤の量は1モルのコバルト当たり約0.3モル～約0.6モルの範囲内である。しかし、ガス状酸化剤の濃度は、反応溶液の粒度の設定の結果ならびに選択した酸化剤および表面活性剤に依存し得る。

水性反応溶液[1]にガス状酸化剤を添加している間、反応溶液を、例えば、加熱または冷却することにより、反応を促進させるのに充分高いが、適切量のHACNを溶解させるほど高くなれない程度に維持する。好ましくは、反応溶液を、約30℃～約45℃の範囲内、より好ましくは、約32℃～約38℃の範囲内の温度に加熱し、反応が完了するまで継続する。反応の完了は、例えば、UV／可視分光計により50.5nmの波長で反応溶液の吸光度の減少を観測することにより監視できる。反応が完了時に加熱、搅拌、および酸素の添加を停止する。

次いで、反応溶液からHACN生成物を分離する。慣用的な方法のいずれかにより単離を達成できる。例えば、混合物を塩析してHACNを沈殿させ、次いでHACN生成物を通過し、乾燥させる。HACNの收率は、典型的には、HACNの理論収量を基準に約9.2%～約9.8%である。炭素削減は、典型的には、沈殿したHACN中に約0.9重量%～約1.1重量%の濃度で存在する。

図7および8に例証されているように、文献方法に従う方法と本発明の方法についての温度時間プロットの比較は、明らかに、本発明の利点を示す。本発明の方法は、文献方法に従う方法に開通して、温度の極端、それに付随するエネルギー消費を被らない。

本方法のさらには別バリエーションでは、本発明の方法により生成されるHACNは、適切でしかも望ましい化合物または溶液と直接混合でき、所望の形でしかも寸法の物品に形成できる。HACN含有組成物は、自動車用エアバッグ中のガス发生

生粒子としての特殊な利用性を提供する。このような用途では、HACN粒子は、好ましくは、約2.5ミクロン～約4.5ミクロンの範囲の平均粒径を有する。次いで、HACN粒子を液体剤と混合し、ガス発生組成物に使用するためのペレットに形成される。典型的な添加剂には、酸化剤および／または効率的な燃焼もしくは分解およびガス発生を促進する燃料等があるがこれらに限定されない。

適切な酸化剤には、次の、硝酸塩、亜硝酸塩、過塩素酸物、過酸化物、金属酸化物、塩基性金属酸塩のような酸化剤、ならびにその他の類似の酸化性物質の種以上があるが、これは例示の目的でありこれらに限定されない。適切な二次の燃料には、次の、尿素、グアニジン、硝酸塩、ニトログアニジンならびに水溶性有機ペインダーを含む慣用的な有機ペインダーのようなどの他の類似の慣用的な燃料物質の一種以上があるがこれは例示の目的でありこれらに限定されない。ガス発生組成物は米特許第5,516,377号、第5,592,812号および5,608,183号に記載されている（これらの表示すべてを参照して本明細書に含める）。

HACNの純度が重要でなく、低量の以素不純物を許容できる場合の用途では、反応混合物から活性炭を通過する工程を省くことができる。ガス発生組成物に使用されるHACN中に存在する約1重量%の炭素不純物は衝撃性能に悪影響を及ぼす、事実、ガス発生ペレットの構造一体性を増すことが見出された。

背景の章目で記載した開発技術方法に基づく合成では生成したHACN1.00g当たりに約4.8gの活性炭を適用し、したがって、HACNをガス発生組成物に使用されることがができる前に、以素の除去とそれに続くHACNの再結晶が必要とした。本発明の方法は、生成されるHACN1.00g当たり約1.8gの炭素を利用する。したがって、この方法による最終HACN製品は、さらに精製することなくガス発生組成物に直接使用できる。

本発明に対するさらに別のバリエーションでは、水性反応溶液のエージングとそれに続く活性炭および炭素ガスの添加を適切に装備したドーコーの容器すべてを行うことができる。

その最も広い態様では、上記検討した方法に対して幾つかのバリエーションおよび修正を、本発明の範囲から逸脱しないで実行できる。例えば、母液アンモニウム

ウムを、適當なN<sub>2</sub>源と組み合わせた硝酸に置き換えることができ（またはそれらに加えて使用でき）、水酸化アンモニウム溶液を、水性溶液中で泡立てることができる、無水アンモニアガスのようなアンモニア含有ガスに置き換えることができる（またはそれに加えて使用できる）。無水アンモニアガスを使用することは、反応容器全体を減少させ、それ故、反応により生成される不用副産物を減少させ、さらに原材料のコストを低下させるので利点がある。このバリエーション

では、アンモニアガスの添加は、硝酸の(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>溶液と混合した後に開始することができ、好みしくは、表面活性剤膜を加える前に先に加える。エージングさせた反応混合物への酵素ガスの添加は、アンモニアを加えた後に開始することができ、好みしくは、5.0 mmにおける吸光度が最小になるまで継続する。

本発明の別のバリエーションでは、不用過渡を再循環し、エージングしようとする水性溶液を形成するために使用できる。不用過渡を、水を除去し「つつじ状」形態物を生成するために、蒸発させて乾燥し程に付すことができる。この乾燥圓形塊物は、次いで、後続するHClO<sub>4</sub>合成で再循環できる。より好みしくは、この過渡から大部分の水を除去し、過渡した液体を生成するために、過渡を蒸発させる。再循環した過渡は、よく反応における硝酸アンモニウムの一部の代用をする。有利なことには、この内循環工程を行うことにより、処理すべき不純物の総量を減らす。

全く別のコスト、出発試料によりやすい原材料を利用することによりさらには下りることができる。例えば、硝酸コバルト結晶の代わりに、硝酸コバルトの溶液を利用できる。さらに、母液を再循環させて、(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を作ることに使用するコバルトを回収できる。

図3は、(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>および硝酸アンモニウムのプレミックスの使用を示す。示されているように、このプレミックスを別々に調製することができ、水酸化アンモニウム添加のためにそのまま使用できる。

図1および図5は反応過渡から回収される物質の再使用を示す。これらの実施態様を組合せて使用でき、または所望に応じてその他のプロセスの実施態様と併せることができ。

ここで記載および/または描寫した種々の実施態様を、記載したように合わせることができる。

本発明を、下記の非限定的な実施例により、より詳細にさらに示す。

## 実施例

## 実施例1

半艶車、加熱源、およびその半艶車の側面に設置された大径（5 mm）ガス送出管を備える1.00ガロンの反応器に、2.8.0ガロンの脱イオン水を入れた。

その反応器に、硝酸アンモニウム[1.06.0ボンド、NH<sub>4</sub>NO<sub>2</sub>: 6.01モル、エルドラード・ケミカルズ(Eldorado Chemicals)、硝酸コバルト(II)水溶液(1.70.0ボンド、Co: 1.96モル、DMG、コバルト1.5%)および水酸化アンモニウム溶液(2.07ボンド、M<sub>H</sub>: 1.600モル、WWR、M<sub>H</sub>: 2.9%)を加えた。この溶液を、次に、1分に混合されるまで適度の速度(1.00 rpm)で約5分間攪拌した。その後ろ車を止め、そしてその混合物を2.4~2.6で6.8時間静置させておいた。

上記の羽根車を適度の速度(1.00 rpm)で回し、そしてその浴液に活性炭16.70 g、C: 5.6モル、タルコ(Darco)1を加えた。次いで、酵素ガスを上記ガス送出管経由で1.5 SFH(標準立位フィート/時)の速度で加えた。その浴液の温度を3.5~4.0℃での範囲内に維持するため、熱を必要なだけ加えた。その浴液をUV/VIS分光計で5.05 nmにおいてモニターした。1:1.2希釈水性試料の5.05 nmにおける吸光度が0.110未満となつたとき、羽根車と酸素の添加を止め、そしてその浴液を室温まで放冷した。金色/橙色の沈殿を撇引し、脱イオン水で洗浄し、そして乾燥した。

収率、理論HClO<sub>4</sub>の9.7%、C: 1.1重量%、中央粒度値: 3.4ミクロン。生成物: 約7.0ガロンの反応液および3.0ガロンの洗浄水。

## 実施例2

半艶車、加熱源、およびその半艶車の直下に設置された2本の大径(3 mm)ガス送出管を備える5ガロンの容器に、3.000 mlの脱イオン水を入れた。その水を攪拌しながら、濃硝酸(3.60 g、5.1モル、WWR)をゆっくり加えた

。その反応器に、硝酸コバルト(II) (8.80 g, C<sub>0</sub> : 3.0モル、0Mg)および活性炭 (4.0 g, C : 3.3モル、ダルコ社) を加えた。次に、その溶液に工業等級アソモニアガスを加えた。約5.00グラムのアンモニアを加えてから、高純度の酸素ガスを上記の第二ガス送出管を通して加えた。合計5.27グラムのアンモニアガス (NH<sub>3</sub> : 3.0モル) を加えたら、アンモニアガスの流れを止めた。NH<sub>3</sub>の添付剤に、温度を約6.3℃まで上昇させた。酸素ガスを、その溶液における酸素の気泡のピンクがかった色が消失するまで加え、次いで酸素の流れを止めた。その溶液を次いで8.0℃まで1時間昇温、加熱した。

加熱を止め、その溶液を速やかに0℃まで冷却した。金色／橙色の沈殿を識別し、次いで熱希薄硝酸溶液から再結晶化させた。

収率：理論HACNの9.3%。C : 熱過濾後0.06重量%。生成廃物：合成中に3.200 g、再結晶化中に1.4560 g。

#### 実施例3

羽根車、加熱源、およびその羽根車の下に設置された大径 (3 mm) ガス送出管を備える19,000 mlの容器に、1,300 mlの脱イオン水を入れた。その反応器に、工業等級酸アンモニウム (3.80 g, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> : 3.5モル)、硝酸コバルト(II) 水溶液 (1.173 g, C<sub>0</sub> : 3.0モル、0Mg、コバルト1.5%)、並びに主として硝酸アンモニウムと硝酸コバルトから構成される從来のHACN化合物から回収された固体物質 (1.0 g) を加えた。この溶液を、次に、十分に混合されるまで速度 (200 rpm) で約5分間攪拌した。その後溶液を止め、そしてその混合物を2.3～3.0℃で約2.6時間静置させておいた。上記の羽根車を適度の速度 (200 rpm) で回し、そしてその溶液に活性炭 (1.0 g, C : 0.83モル、ダルコ社) を加えた。次いで、酸素ガスを上記ガス送出管経由で5CFHの速度で加えた。その溶液の温度を3.5～12℃の範囲内に維持するために、熱を必要と/or 加えた。その溶液をUV/VIS分光計で505 nmにおいてモニターした。1:12希釈試料の5.05 nmにおける吸光度が0.110未満となったとき、羽根車と酸素の巡回を止め、そしてその溶液を室温まで放冷した。金色／橙色の沈殿を識別し、そして乾燥した。

収率：理論HACNの9.5%。C : 0.91重量%。中央粒度 (直) : 2.9ミクロン。生成廃物：2.220 g。

しかし、本発明の目的と原理は「分かつ燃焼的に達成されたことが分かるだろう。しかし、前記の所らしい特徴は本発明の目的のために示され、証明されたものであって、そのような原理から逸脱しない範囲で変更されることがあることは了解されるであろう。従つて、本発明は、添付譜示の範囲の精神とその範囲外に包含される全ての変更、修正および改善を含むものである。

【図1】

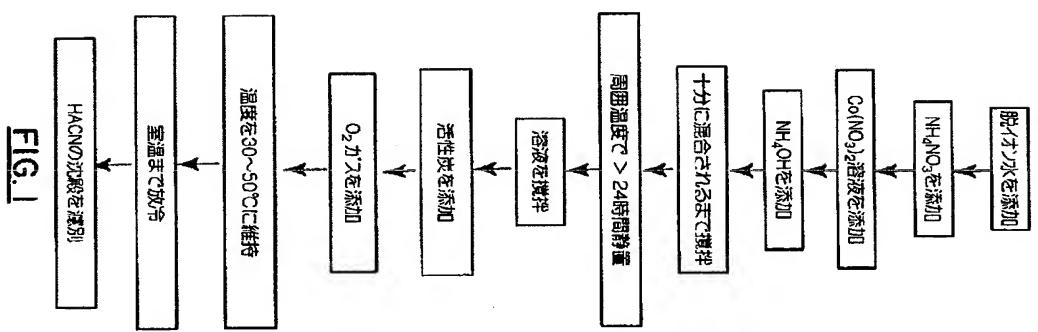


FIG.1

【図2】

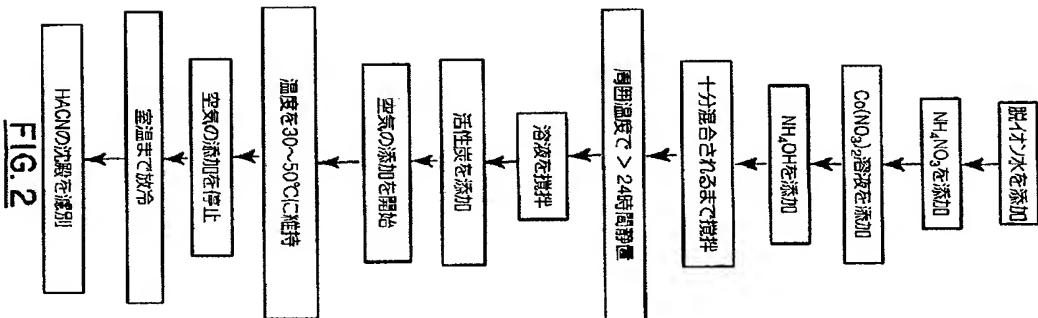


FIG.2

[図3]

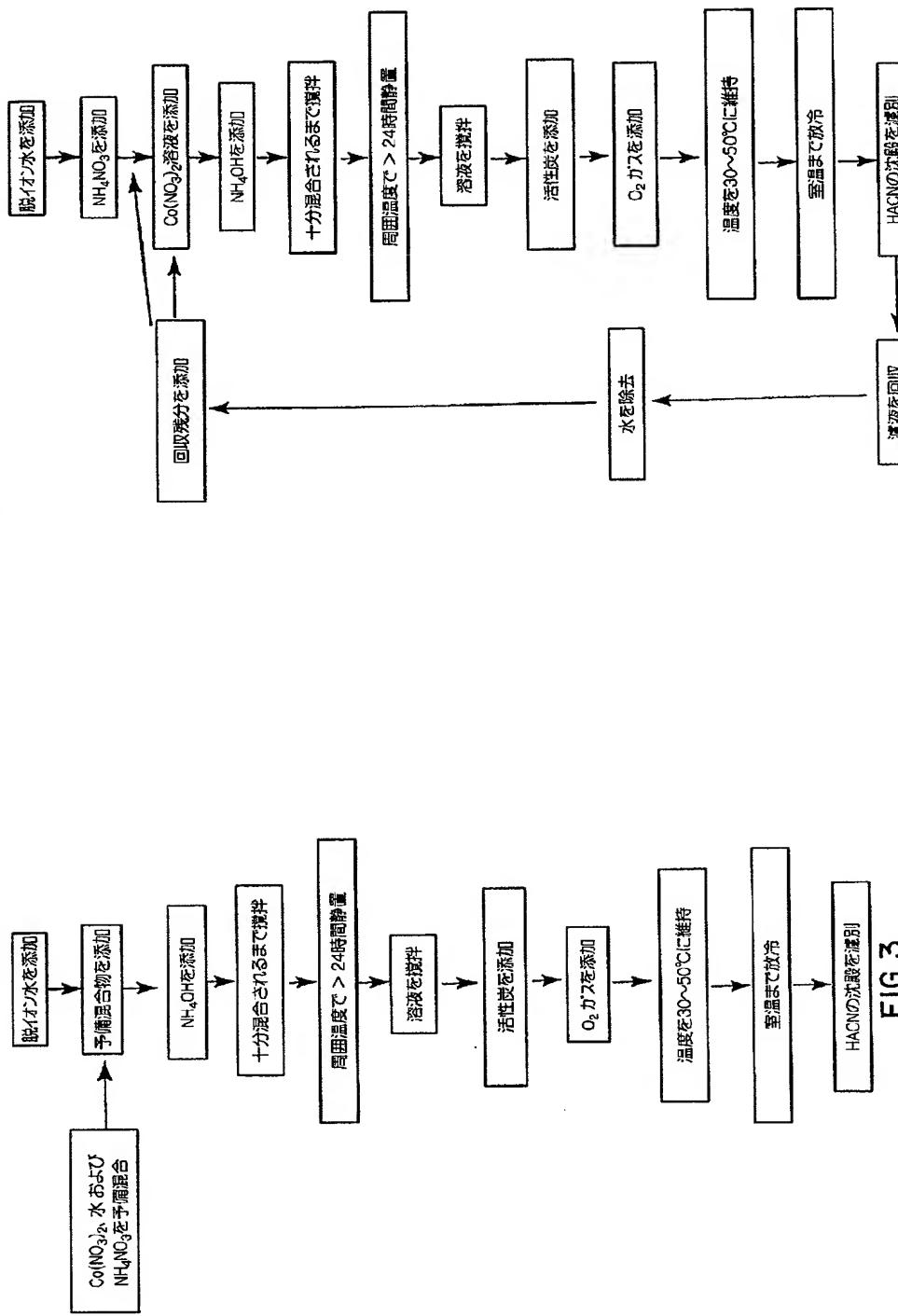


FIG.3

[図4]

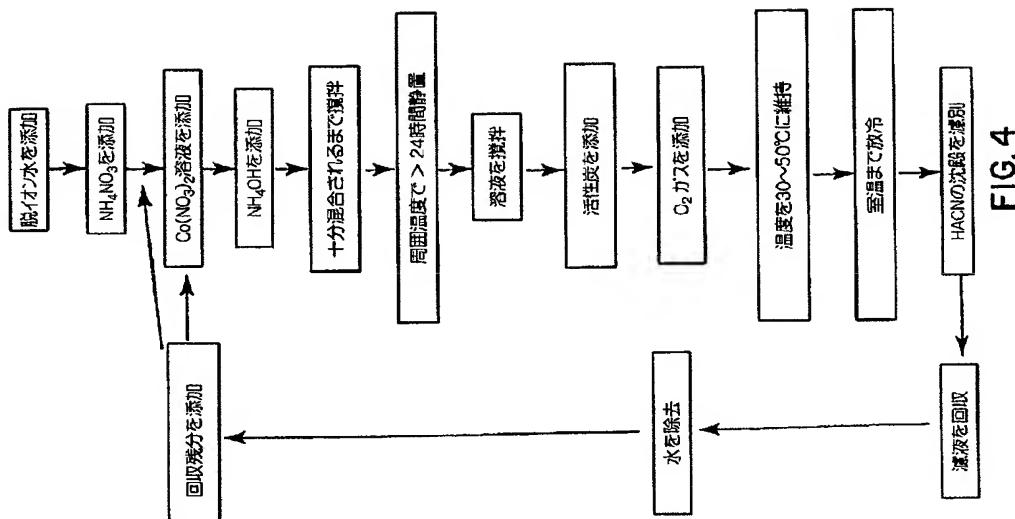


FIG.4

【図5】

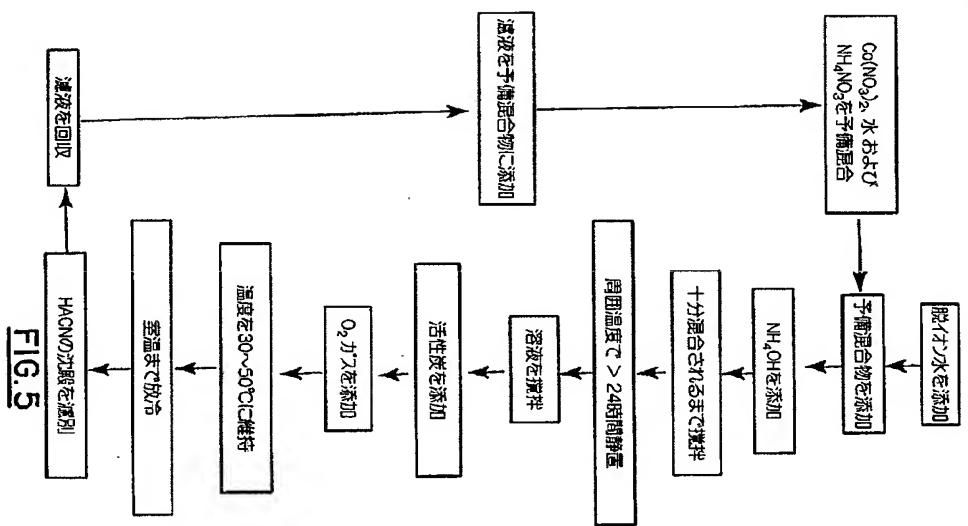


FIG.5

【図6】

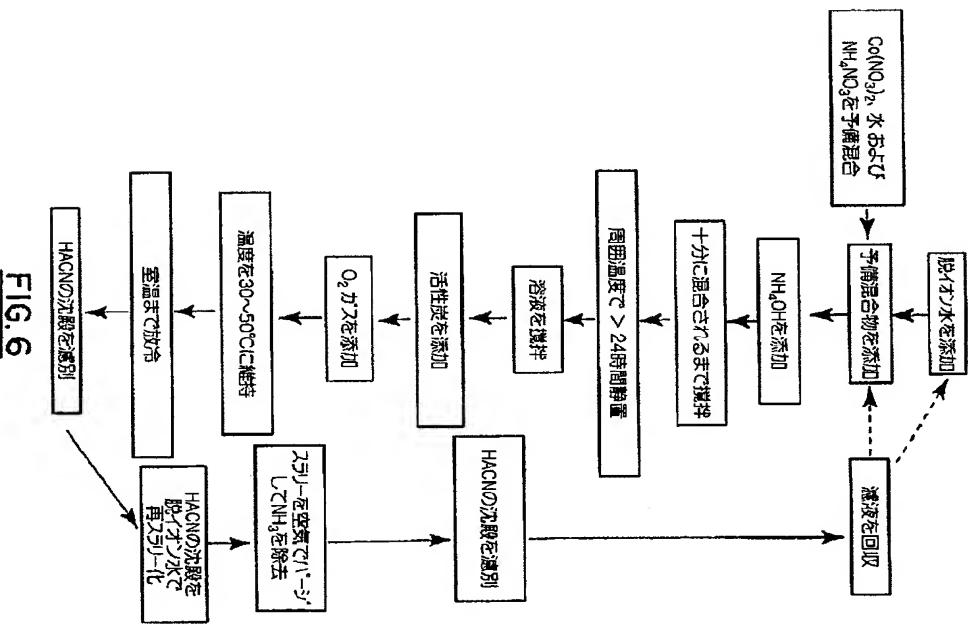
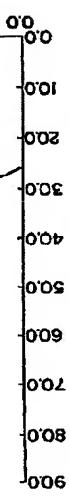


FIG.6

文獻に基づく方法の温度(℃)と時間(分)



時間(分)

SB5-1336-4

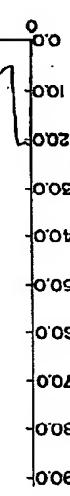
FIG. 7

特許2001 518046

(23)

図7

文獻に基づく方法の温度(℃)と時間(分)



時間(分)

SB100-9

FIG. 8

特許2001 518046

(24)

図8

[正] 調查報

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Application No  
PCT/US 98/07157

1. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 COOLING/12 CO0831/00 CO085/06  
2. FIELDS SEARCHED  
Infrared communication, wireless communication, infrared, infrared communication, optical fiber  
3. DOCUMENTS SEARCHED  
Documentation searched after the priority date and before the date of filing of such documents are included in the file as far as it is known

Elmington Auto Sales specializes in used cars, minivans, SUVs, and vans. We offer a wide variety of vehicles, including sedans, hatchbacks, and compact cars.

Documentation searched other than instruments/documents sent to the agency that issued documents are included in the block we

卷之三

卷之三

GEOGRAPHICAL SPREAD OF CULTIVATED SORGHUM IN AFRICA

U.S. FEDERAL BUDGET DEFICITS

卷之三

BRIEFING PAPER

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
112556731 / 000 0005/06

卷之三

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

荷教2001.3.18018

## **INFORMATIONAL SEARCH REFLECTION**

Int'l. Appln. No.  
PCT/US 98/07157

Information on patient/family members			
Patient identifier and name	Relationship date	Patient date of birth(s)	Relationship date
US 5725699 A	10-03-1996	AU 6645196 A	26-02-1997
		EP 0840176 A	13-05-1998
		MD 9704600 A	13-02-1997
		US 1597118 A	07-09-1998
		AU 1597195 A	08-08-1995
		CA 2181543 A	27-07-1995
		EP 0740545 T	06-11-1996
		JP 9508095 T	19-03-1997
		MD 9519844 A	27-07-1995
US 5673935 A	07-10-1997		
US 5592812 A	14-01-1997		

C. DOCUMENTS CONCERNED TO THE PLANT	
<b>V</b>	
<b>N. CONRAD FERRELUS:</b> "HERZAMINNECHOBALITITtsalts" HOMOGENE SYNTHESIS, Vol. 2, 1945, NEW YORK, page 216-221. XPD02070877 cited in the application see page 218	Patient ID/Ref. No. 1-3, 6, 7, 10
<b>V</b>	
"Kobalt(II)-ammine". SHELLS HANDBUCH DER ANORGANISCHEM CHEMIE, Vol. 56, no. 0, 1930, BERLIN, page 48-56. XPD02070878 see page 51, paragraph 3	1-3, 6, 7, 10
<b>P, A</b>	
US 5 725 659 A (BLAU REED J ET AL) 10 March 1998 see the whole document	12, 13
<b>D</b> Other documents are listed below, confirmation of box C.	
<input checked="" type="checkbox"/> Patient family members were asked to answer.	
<b>E</b> Specimen of each document:	
1° character defining the physical state of the oil, either a solid or a liquid, and its solubility in common organic solvents; 2° other documents that indicate a use or a use in the manufacture of the product; 3° documents that indicate the presence of the product in the environment; 4° documents that indicate the presence of the product in foodstuffs or other consumer products (or agricultural products); 5° documents referring to patent documents, case, or priority or other rights relating to the basic invention being disclosed by the applicant for the priority date claimed.	
1° presence of cobalt(II) ions in the environment; 2° presence of cobalt(II) ions in common organic solvents; 3° presence of cobalt(II) ions in foodstuffs or other consumer products (or agricultural products); 4° presence of cobalt(II) ions in the environment; 5° presence of cobalt(II) ions in common organic solvents.	
Date of the same application in environmental sector	
15 July 1998	Date of opening of the information request
	27/07/1998
Name and mailing address of the R&D department: Ettorelli, P. P. C. P. 5010 Pistoia/Italy Tel. (+39) 050 200 3010 Fax. (+39) 050 200 3010	
Authorised officer: LIBERRECHT, E	
Other comments:	

## フロントページの焼き

(60)【選択】 EP(A), BH, CH, CY,  
 DR, DK, ES, F, FR, GB, GR, IE, I  
 T, LU, MC, NL, PT, SE, OA(BF, BJ  
 , GF, CG, C1, CM, GA, GN, MI, MR,  
 NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, L  
 S, MW, SD, SZ, UC, ZW), EA(AM, AZ  
 , BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL  
 , AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,  
 BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, E  
 H, ES, FI, GR, GE, GH, HU, IL, IS  
 , JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
 LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, M  
 N, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU  
 , SD, SL, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,  
 TR, TT, UA, UC, US, UZ, VN, YU, Z  
 W

(72)発明者 ランド、グリー・ケイ  
 アメリカ合衆国アイダホ州マラカ  
 サウス・オールド・ハイウェイ, 191

6276